

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-204418

[ST.10/C]:

[JP2002-204418]

出 願 人

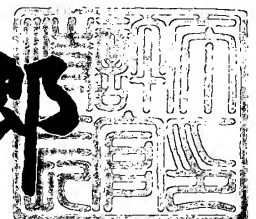
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3037545

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03761

【提出日】 平成14年 7月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/004
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 一平

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 遠藤 章浩

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アルカリ可溶性樹脂と、(B) 赤外線吸収剤と、(C) チオール化合物と、を含有し、赤外線レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化することを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線の露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する樹脂組成物に関し、詳細には、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なポジ型あるいはネガ型の平版印刷版原版の画像記録層として有用な樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。特に平版印刷の分野においては、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

ダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平板印刷版材料が特開平 7 - 2 8 5 2 7 5 号公報に開示されている。この発明は、アルカリ可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加した画像記録材料であり、画像部ではポジ型感光性化合物が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。

【0003】

このようなポジ型平版印刷版材料では、アルカリ現像液に対する非画像部の除

去性（溶解性）を改良する目的で、フェノール性水酸基含有化合物を添加する例が特開 2 0 0 0 - 2 4 1 9 6 6 公報に記載されている。しかし、このフェノール性水酸基含有化合物は画像部の溶解性をも高めてしまうため、画像コントラストがつきにくいという点では改良が望まれるレベルである。

【 0 0 0 4 】

一方、ネガ型の画像形成方法としては、光又は熱により発生した酸を触媒として露光後の加熱処理により縮合架橋反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部を形成する記録方式が挙げられ、このような酸触媒架橋系の記録層を有する印刷版としては特開平 7 - 2 7 1 0 2 9 号公報に記載されているような技術が知られている。さらに、光又は熱により発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部を形成する記録方式が挙げられ、このような光又は熱による重合系の記録層を有する印刷版としては、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号、特開平 9 - 3 4 1 1 0 号の各公報に記載されるような光重合性或いは熱重合性組成物を記録層として用いる技術が知られている。

しかし、このようなネガ型の画像記録材料は、赤外線レーザ照射のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して画像形成性が低く、重合による硬化反応を促進させて強固な画像部を形成するため、現像工程前に加熱処理を行うのが一般的である。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザまたは半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能な、コントラストに優れた画像を形成しうる、平版印刷版原版の記録層として有用な樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意研究の結果、上記のような赤外線レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する樹脂組成物中に、チオール化合物を添加することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を解決するに至った

【 0 0 0 7 】

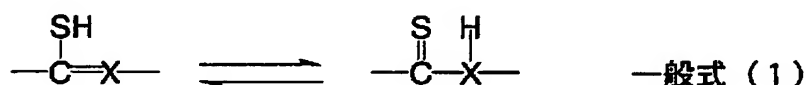
即ち、本発明の樹脂組成物は、（A）アルカリ可溶性樹脂と、（B）赤外線吸収剤と、（C）チオール化合物と、を含有し、赤外線レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化することを特徴とする。

なお、本発明においては、上記（C）チオール化合物が、芳香族チオール化合物であることが好ましい。

また、別の好ましい態様としては、上記（C）チオール化合物が、下記一般式（1）で示されるような互変異性可能なチオール化合物であることが挙げられる。

【 0 0 0 8 】

【化 1】



【 0 0 0 9 】

式（1）中、Xは3価の原子または原子団を表し、中でも、窒素原子またはメチン基（CH）が好ましく、互変異性を容易に起こす観点から窒素原子であることが特に好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の樹脂組成物は、その成分としてチオール化合物を含有するものであるが、上述したフェノール性水酸基含有化合物と比較して、このチオール化合物は酸性度が高い反面、S－H結合間の分極が小さいことを特徴とする。そのため、本発明の樹脂組成物を平版印刷版原版の記録層として用いた場合、画像部においては、チオール化合物のS－H基の分極の低さ、即ち親水性の低さにより、形成された塗膜へのアルカリ現像液の浸透を抑制し、画像部の耐現像性が向上するものと考えられる。

さらに、本発明の樹脂組成物をポジ型の平版印刷版原版に用いた場合、露光によりアルカリ可溶性が向上した非画像部においては、現像時アルカリ水溶液が浸

透してチオール化合物が溶出し、その高い酸性度により溶解促進剤として機能し、非画像部の現像性が向上し、ディスクリミネーションに優れた画像が得られるものと考えられる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂組成物は、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂と、赤外光などの光エネルギーを吸収し熱を発生させる（Ｂ）赤外線吸収剤と、（Ｃ）チオール化合物と、を含有することを特徴とする。以下に、本発明の樹脂組成物を構成する各成分について順次説明する。

また、本発明の樹脂組成物は、平版印刷版原版の記録層として用いることが好ましく、このような記録層としては、赤外線レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する「ポジ型」と、逆に赤外線レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する「ネガ型」と、の２つに分けられる。これらの記録層の詳細については後述する。

【 0 0 1 2 】

〔（Ｃ）チオール化合物〕

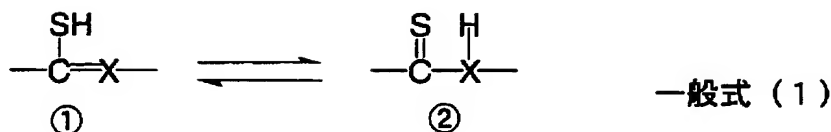
本発明に用いられるチオール化合物とは、その構造中に少なくとも１つのメルカプト基（－ＳＨ）を有する化合物であれば特に制限はないが、メルカプト化合物特有の臭気を抑制する観点から、分子量が高く、揮発性の低い化合物であることが好ましい。そのようなチオール化合物の分子量は、９０以上であることが好ましく、１１０以上であることがより好ましい。また、複数のメルカプト基を有するチオール化合物および芳香族チオール化合物も同様の観点から好ましい。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明においては、下記一般式（１）で表されるような、互変異性可能なチオール化合物が好ましく用いられる。このようなチオール化合物は、現像時、アルカリ水溶液が樹脂組成物中に浸透することで、該チオール化合物が溶出し、溶出したチオール化合物の互変異性の平衡が、ＳＨ側（①側）に偏るために、樹脂組成物の溶解性をさらに加速させる効果があるものと思われる。

【 0 0 1 4 】

【化 2】



【0 0 1 5】

式 (1) 中、X は 3 価の原子または原子団を表し、中でも、窒素原子またはメチン基 (CH) が好ましく、互変異性を容易に起こす観点から窒素原子であることが特に好ましい。

【0 0 1 6】

本発明のチオール化合物としては、有機化合物のいずれかに -SH 基を有するものが挙げられ、炭化水素系化合物に -SH 基を有するものが一般的である。-SH 基は分子内に少なくとも 1 つ有すればよいが、複数の -SH 基を有するものであってもよいことは言うまでもない。

鎖状の化合物としては、脂肪族炭化水素の側鎖或いは末端に -SH を有するものが挙げられる。これらの炭化水素化合物は、直鎖状であっても分岐鎖を有するものであってもよく、さらに水酸基、ハロゲン原子、アミノ基等の置換基を有するものであってもよい。

また、炭化水素系化合物内のメチレン基は、エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレア、チオウレア等の 2 価の有機基で置換されていてもよい。

このような化合物としては、例えば、エタン、ブタン、ヘキサン、ノナン、デカン、ドデカン、オクタデカンなど炭素原子数 2 ～ 18 程度の直鎖状炭化水素の片末端、或いは両末端に -SH 基を導入した化合物、炭素原子数 2 ～ 18 程度の炭化水素鎖内の炭素上に -SH 基を導入した化合物、およびそれらの炭化水素鎖内のメチン基をエーテル結合、エステル結合で置換した化合物などが挙げられる。

環状の化合物としては、脂環炭化水素、芳香族炭化水素、縮合多環系炭化水素、さらには、ヘテロ環化合物などが挙げられる。また、分子内に互いに独立した 2 以上の環構造を有するものであってもよい。環状炭化水素系化合物においても

、環構造に－S H基の他、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基などの置換基を有するものであってもよい。

このような化合物としては、シクロヘキサン、ベンゼン、ナフタレン、などの環状炭化水素に－S H基を置換した化合物、環状炭化水素上のアルキル基などの置換基上に－S H基を置換した化合物、ヘテロ環に－S H基を置換した化合物などが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

前述したように、チオール化合物として、分子量が比較的大きいものが好ましいが、直鎖状炭化水素化合物においては、分子量を大きくすると溶解性が低下する傾向があり、塗布液調製上の観点からは、分岐鎖を有するものや環構造を有するものが好ましい。

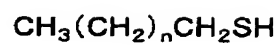
なかでも、前記したように互変異性を有するものが好ましいという観点から、分子内に共役二重結合を有する芳香族チオール化合物やヘテロ環含有チオール化合物が挙げられ、芳香族チオール化合物が特に好ましい。

さらに、通常は－S H基を有する形態で記述される、－C＝Sを有するいわゆるチオン化合物（前記一般式（1）の②で表される構造を有する如き化合物）も、本発明のチオール化合物として好適に用いられ、そのような化合物としては、例えば、チオウレア系化合物、チオアミド化合物等が挙げられる。

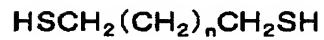
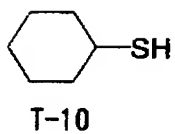
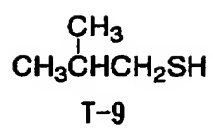
以下に、本発明に好適に用いられるチオール化合物の具体的を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

【化 3】



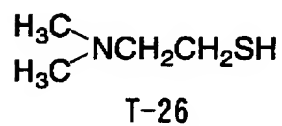
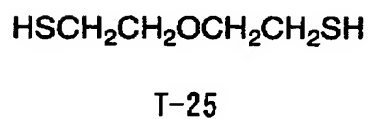
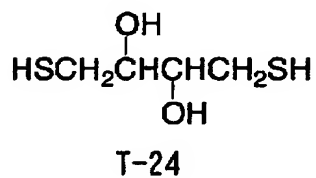
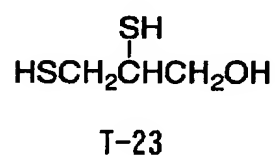
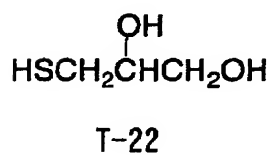
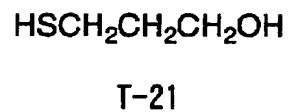
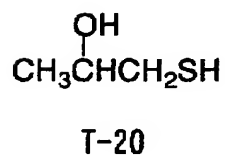
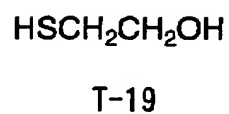
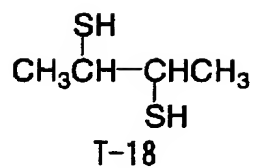
n =	4	T-1
	5	T-2
	6	T-3
	7	T-4
	8	T-5
	10	T-6
	14	T-7
	16	T-8



n =	0	T-11
	1	T-12
	2	T-13
	3	T-14
	4	T-15
	6	T-16
	7	T-17

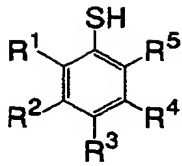
【 0 0 1 9 】

【化 4】



【 0 0 2 0 】

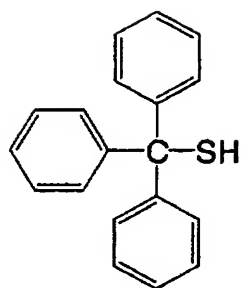
【化 5】



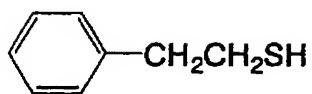
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
T-27	H	H	H	H	H
T-28	CH ₃	H	H	H	H
T-29	C ₂ H ₅	H	H	H	H
T-30	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H
T-31	Cl	H	H	H	H
T-32	Br	H	H	H	H
T-33	OCH ₃	H	H	H	H
T-34	H	CH ₃	H	H	H
T-35	H	Cl	H	H	H
T-36	H	Br	H	H	H
T-37	H	OCH ₃	H	H	H
T-38	H	H	CH ₃	H	H
T-39	H	H	F	H	H
T-40	H	H	Cl	H	H
T-41	H	H	OCH ₃	H	H
T-42	H	H	OH	H	H
T-43	CH ₃	H	H	H	CH ₃
T-44	Cl	H	H	H	Cl
T-45	H	CH ₃	H	CH ₃	H
T-46	H	CH ₃	CH ₃	H	H
T-47	CH ₃	H	CH ₃	H	H
T-48	CH ₃	H	H	CH ₃	H
T-49	Cl	H	H	Cl	H
T-50	H	Cl	Cl	H	H
T-51	SH	H	H	H	H
T-52	H	SH	H	H	H
T-53	H	H	SH	H	H
T-54	SH	H	CH ₃	H	H
T-55	H	SH	Cl	H	H
T-56	F	F	H	F	F
T-57	F	F	F	F	F
T-58	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₃	H

【 0 0 2 1 】

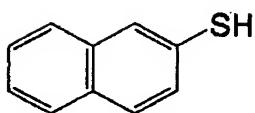
【化 6】



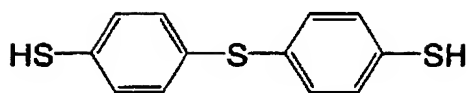
T-59



T-60



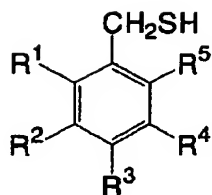
T-61



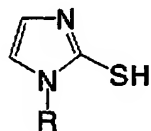
T-62

【 0 0 2 2 】

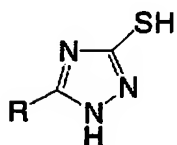
【化 7】



	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
T-63	H	H	H	H	H
T-64	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
T-65	H	H	Cl	H	H
T-66	H	H	OCH_3	H	H
T-67	CH_2SH	H	H	H	H
T-68	H	CH_2SH	H	H	H
T-69	H	H	CH_2SH	H	H
T-70	CH_2SH	H	CH_3	CH_3	H
T-71	CH_3	CH_2SH	CH_3	H	CH_3



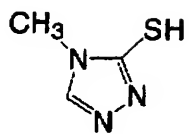
	R
T-72	H
T-73	CH_3



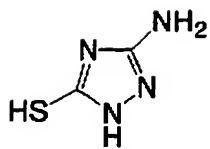
	R
T-74	H
T-75	CH_3

【0023】

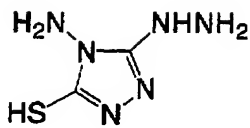
【化 8】



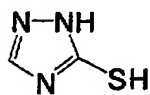
T-76



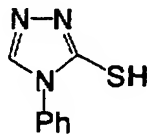
T-77



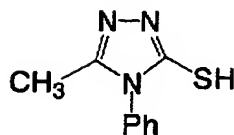
T-78



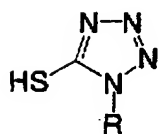
T-79

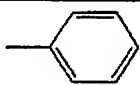

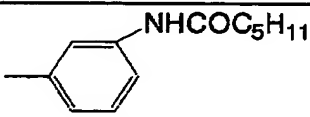
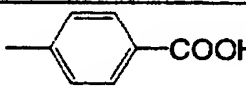


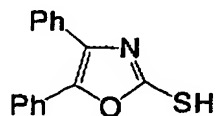
T-80



T-81



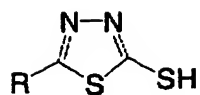
	R
T-82	CH ₃
T-83	
T-84	
T-85	
T-86	



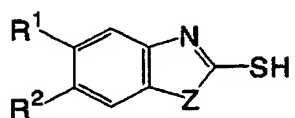
T-87

【0024】

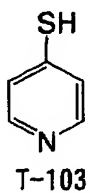
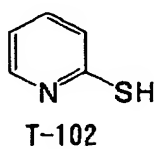
【化 9】



	R
T-88	CH ₃
T-89	NH ₂
T-90	SH
T-91	SCH ₃

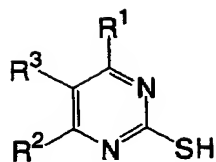


	Z	R ¹	R ²
T-92	NH	H	H
T-93	NH	CH ₃	H
T-94	NH	OCH ₃	H
T-95	NH	NO ₂	H
T-96	NH	SO ₃ Na	H
T-97	O	H	H
T-98	S	H	H
T-99	S	Cl	H
T-100	S	H	OC ₂ H ₅
T-101	NH	H	NHCOCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉



【0025】

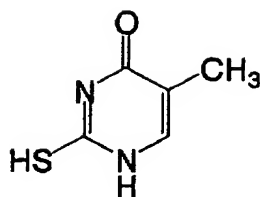
【化 10】



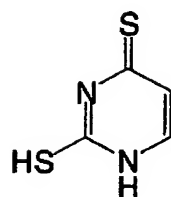
	R ¹	R ²	R ³
T-104	H	H	H
T-105	CH ₃	H	H
T-106	CF ₃	H	H
T-107	CH ₃	CH ₃	H
T-108	OH	H	H
T-109	OH	CH ₃	H
T-110	OH	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
T-111	OH	OH	H
T-112	NH ₂	NH ₂	H
T-113	NH ₂	SH	NH ₂
T-114	NH ₂	OH	H
T-115	NH ₂	OH	NH ₂
T-116	OH	NH ₂	NO

【0026】

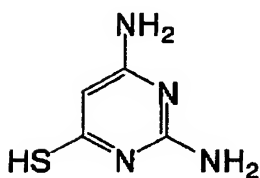
【化 1 1】



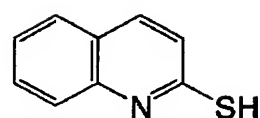
T-117



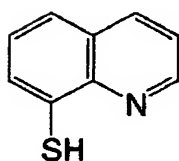
T-118



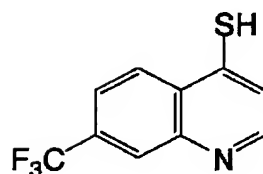
T-119



T-120



T-121



T-122

【0 0 2 7】

本発明に係るチオール化合物は、樹脂組成物の全固形分中、0.2～20質量%添加されることが好ましく、0.5～10質量%添加されることがさらに好ましい。添加量が少なすぎると、本発明の効果である優れた現像ラチチュードおよび画像コントラストが得難く、添加量が多すぎると塗膜の皮膜特性が低下する傾向にある。

【0 0 2 8】

〔(A) アルカリ可溶性樹脂〕

本発明の樹脂組成物に使用する(A)アルカリ可溶性樹脂としては、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。

中でも、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側

鎖中に有するものが、耐現像性の点、アルカリ水溶液に対する溶解性の点で好ましい。

【0029】

- (1) フェノール基 ($-Ar-OH$)
- (2) スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$)
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)

$[-SO_2NHCOR, -SO_2NH-SO_2R, -CONH-SO_2R]$

- (4) カルボン酸基 ($-CO_2H$)
- (5) スルホン酸基 ($-SO_3H$)
- (6) リン酸基 ($-OPO_3H_2$)

【0030】

上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0031】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0032】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-、またはm-/p-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を

挙げることもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【 0 0 3 3 】

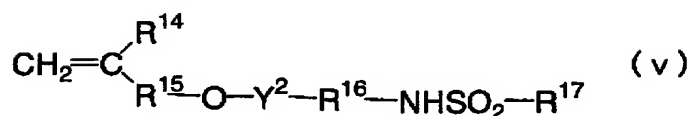
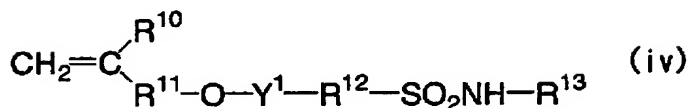
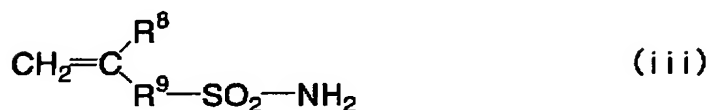
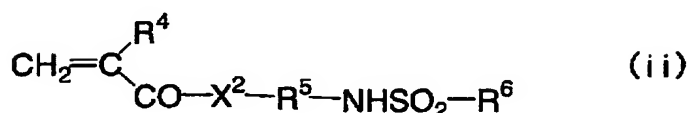
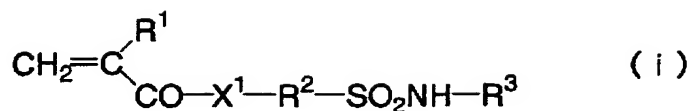
フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることもできる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式 (i) ~ 一般式 (v) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

【化 1 2】



【 0 0 3 6】

〔式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^7$ を表す。 R^1 、 R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、及び、 R^{16} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 、及び、 R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 、 R^{17} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^8 、 R^{10} 、 R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{11} 、 R^{15} は、それぞれ

独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 1 2 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y¹、Y²は、それぞれ独立に単結合又はCOを表す。]

【 0 0 3 7 】

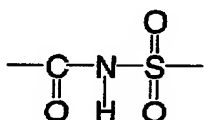
一般式 (i) ～ 一般式 (v) で表される化合物のうち、本発明の樹脂組成物では、特に、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N- (p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N- (p-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【 0 0 3 8 】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 3 】



【 0 0 4 0 】

具体的には、N- (p-トルエンスルホニル) メタクリルアミド、N- (p-トルエンスルホニル) アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【 0 0 4 1 】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明の樹脂組成物に用いるアルカリ可溶性樹脂を構成する、前記 (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に 1 種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上共重合させたものを用いることもできる。

【 0 0 4 3 】

前記共重合体は、共重合させる (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に 10 モル % 以上含まれているものが好ましく、20 モル % 以上含まれているものがより好ましい。10 モル % 未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【 0 0 4 4 】

本発明では、化合物を共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、前記 (1) ~ (6) の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1) ~ (6) の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記 (m1) ~ (m12) に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は 2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、

グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0045】

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0046】

アルカリ可溶性樹脂としては、赤外線レーザ等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホ

ホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、更に、米国特許第 4, 1 2 3, 2 7 9 号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数 3 ～ 8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

アルカリ可溶性樹脂は、その重量平均分子量が 5 0 0 以上であることが画像形成性の点で好ましく、1, 0 0 0 ～ 7 0 0, 0 0 0 であることがより好ましい。また、その数平均分子量が 5 0 0 以上であることが好ましく、7 5 0 ～ 6 5 0, 0 0 0 であることがより好ましい。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は 1. 1 ～ 1 0 であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、これらのアルカリ可溶性樹脂は単独で用いるのみならず、2 種類以上を組み合わせて使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第 4 1 2 3 2 7 9 号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数 3 ～ 8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、本発明者らが先に提出した特開 2 0 0 0 - 2 4 1 9 7 2 号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ可溶性樹脂などを併用してもよい。

【 0 0 5 0 】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、その合計の含有量が、樹脂組成物の全固形分中、3 0 ～ 9 8 質量％が好ましく、4 0 ～ 9 5 質量％がより好ましい。含有量が 3 0 質量％未満である場合には、耐久性が悪化する傾向にあり、また、9

8質量%を超える場合には、感度、画像形成性が低下する傾向があるため好ましくない。

【 0 0 5 1 】

〔 (B) 赤外線吸収剤 〕

本発明に用いられる赤外線吸収剤としては、光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザへの適合性の観点から、波長760nm～1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【 0 0 5 2 】

染料としては、市販の染料、例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ

(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0055】

また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

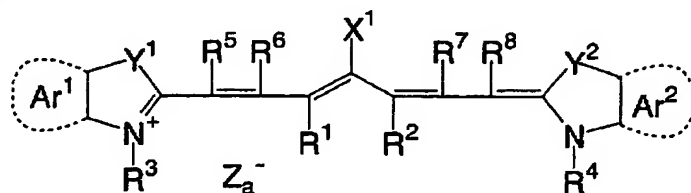
【0056】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)～一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の樹脂組成物で使用した場合に、アルカリ溶解性樹脂との高い相互作用を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0057】

【化14】

一般式(a)



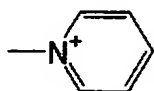
【0058】

一般式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は

以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子又は、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

【0059】

【化15】



【0060】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0061】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩

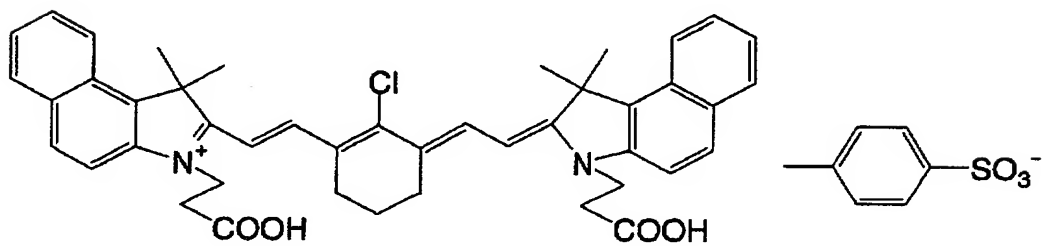
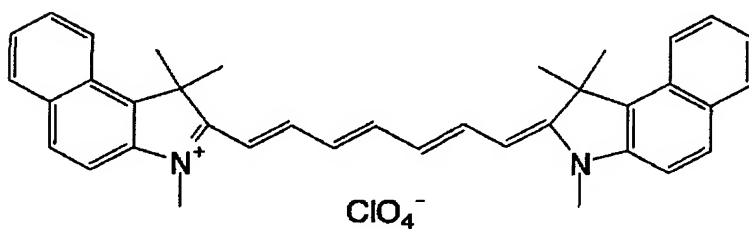
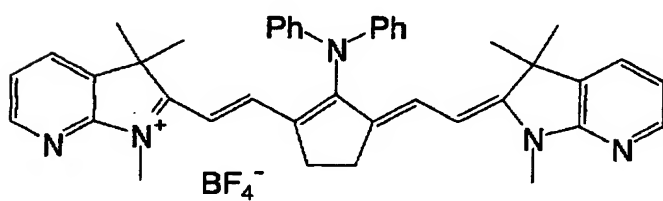
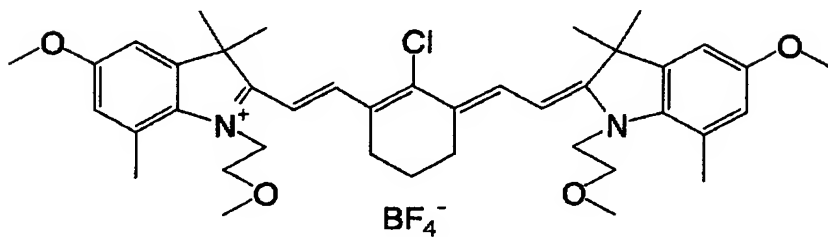
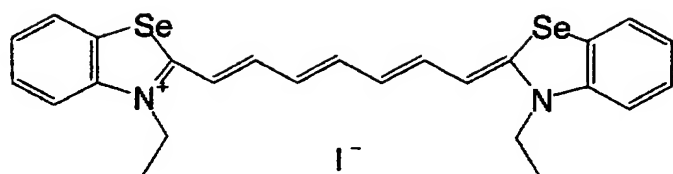
素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【 0 0 6 2 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（a）で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 明細書の段落番号 [0 0 1 7] ～ [0 0 1 9] 、特開 2 0 0 2 - 4 0 6 3 8 明細書の段落番号 [0 0 1 2] ～ [0 0 3 8] 、特開 2 0 0 2 - 2 3 3 6 0 明細書の段落番号 [0 0 1 2] ～ [0 0 2 3] に記載されたものを挙げることができる。

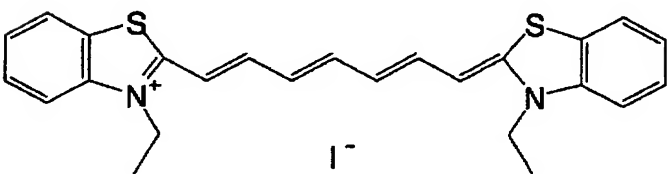
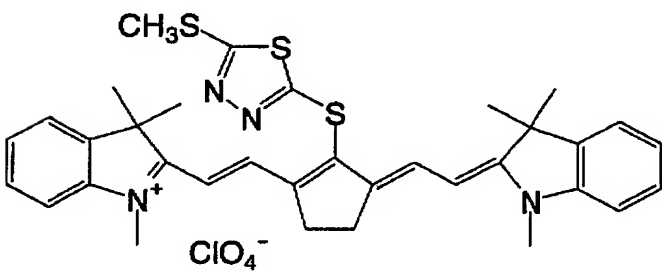
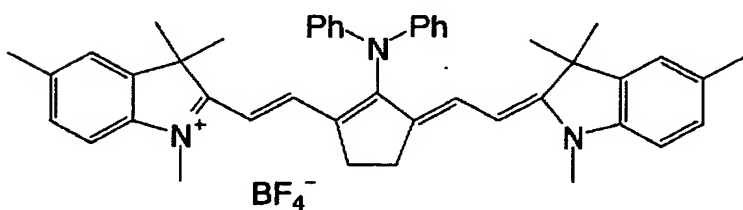
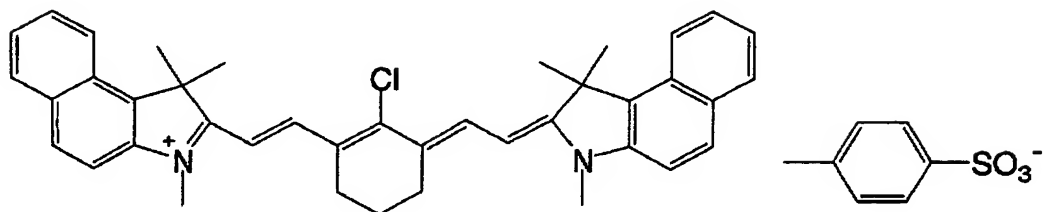
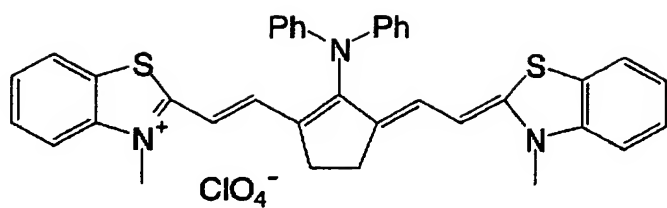
【 0 0 6 3 】

【化 16】



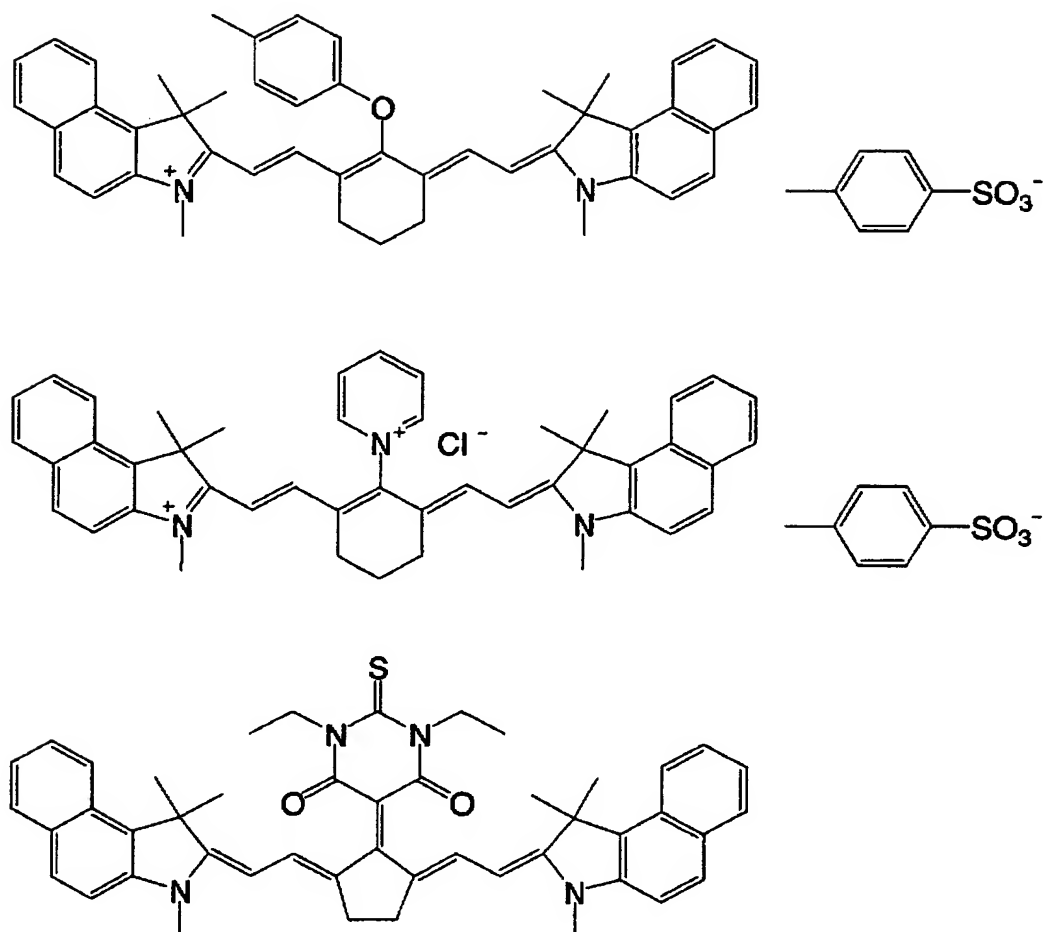
【0064】

【化 17】



【0065】

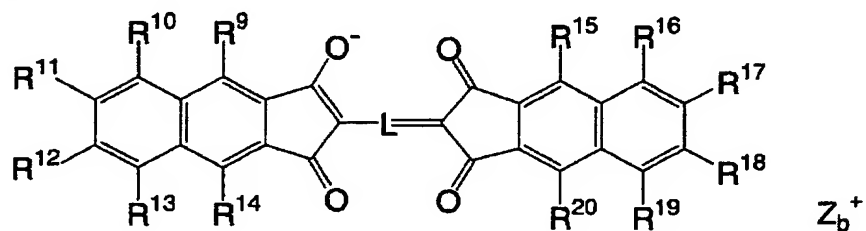
【化 18】



【0066】

【化 19】

一般式 (b)



【0067】

前記一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン

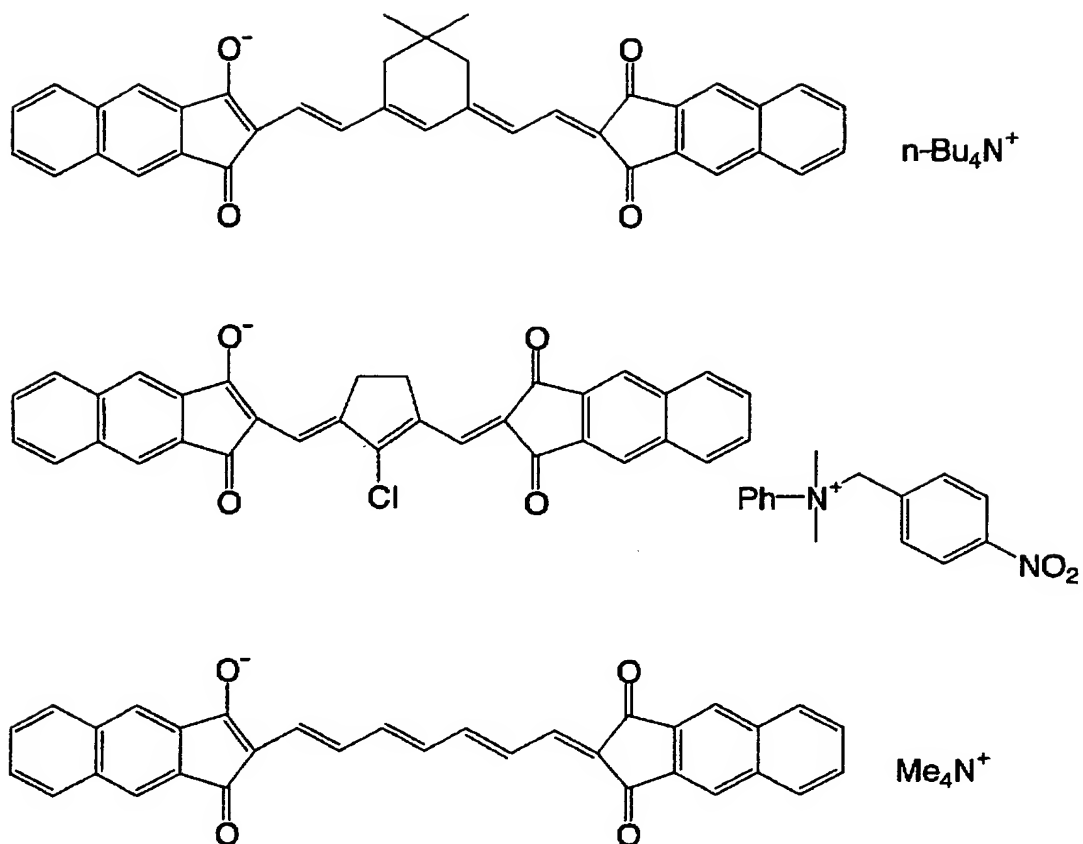
鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 Zb^+ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni^+ 、 K^+ 、 Li^+) などが挙げられる。 $R^9 \sim R^{14}$ 及び $R^{15} \sim R^{20}$ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、 $R^9 \sim R^{14}$ 及び $R^{15} \sim R^{20}$ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

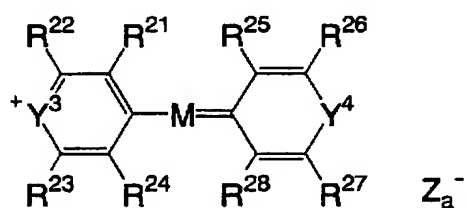
【化 20】



【0070】

【化 21】

一般式 (c)



【0071】

前記一般式 (c) 中、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。 M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキ

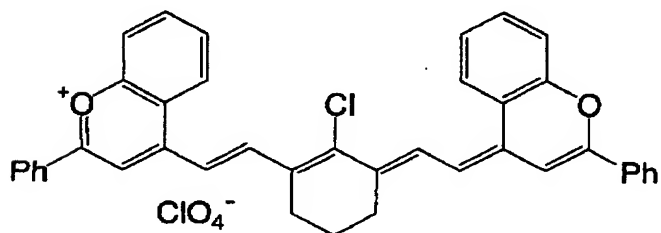
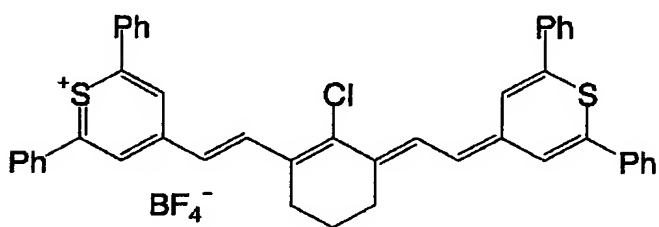
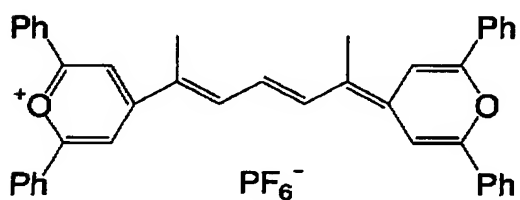
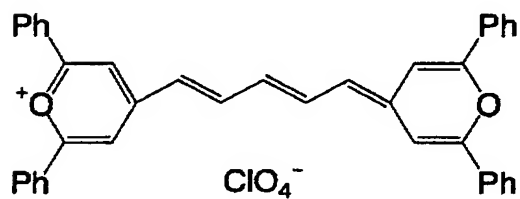
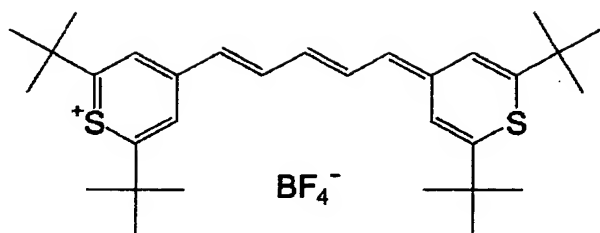
ニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 $Z a^-$ は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における $Z a^-$ と同義である。

【 0 0 7 2 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

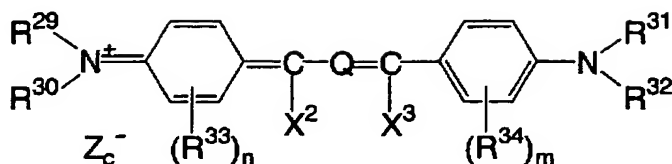
【化 2 2】



【 0 0 7 4 】

【化 23】

一般式 (d)



【0075】

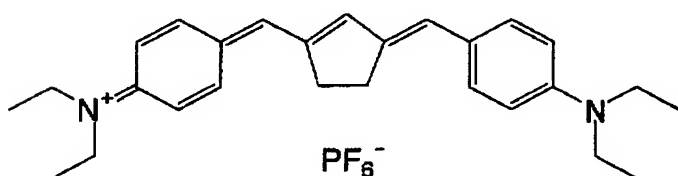
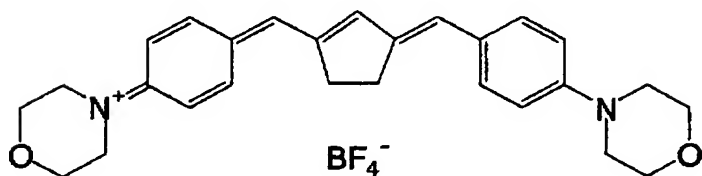
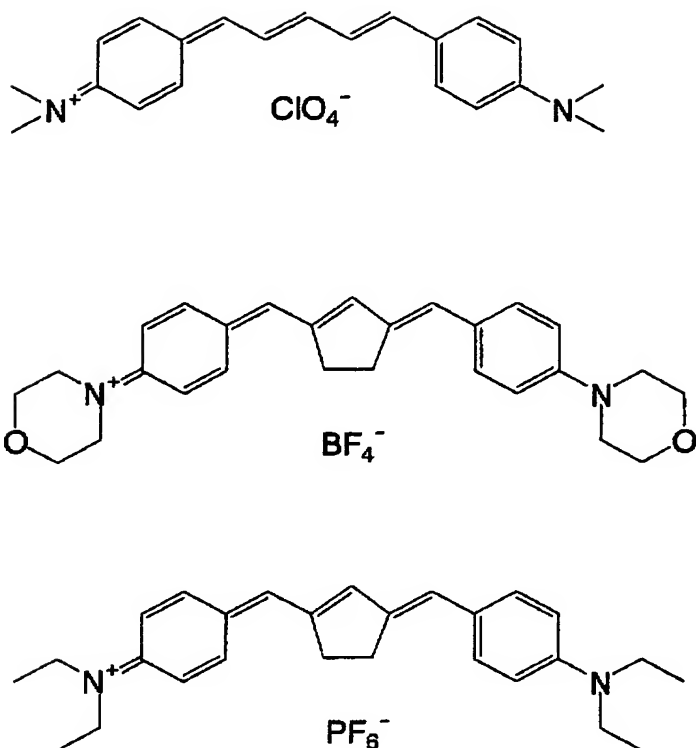
前記一般式 (d) 中、 R^{29} ないし R^{31} は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 R^{33} 及び R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 n 及び m は各々独立に 0 ないし 4 の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、又は R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} 及び／又は R^{30} は R^{33} と、また R^{31} 及び／又は R^{32} は R^{34} と結合して環を形成してもよく、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士あるいは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^2 及び X^3 は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 X^2 及び X^3 の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 Zc^- は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における Za^- と同義である。

【0076】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0077】

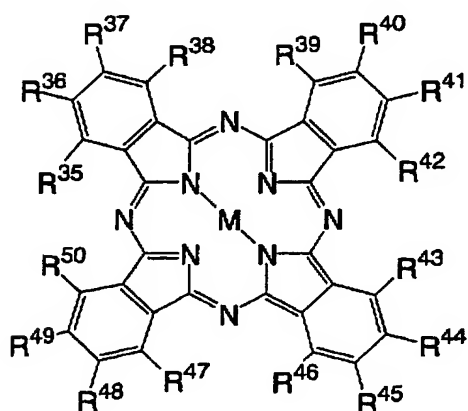
【化 24】



【0078】

【化 25】

一般式 (e)



【0079】

前記一般式 (e) 中、 $\text{R}^{35} \sim \text{R}^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ア

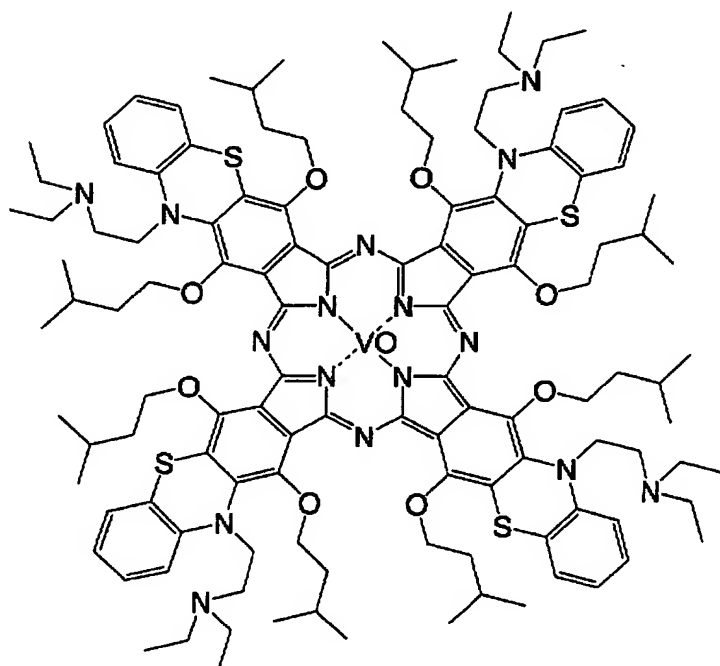
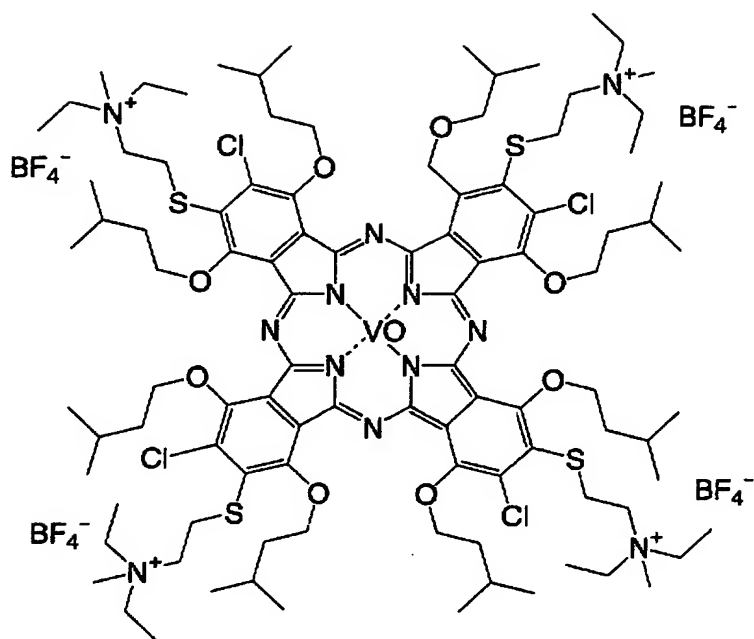
ルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【 0 0 8 0 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 0 8 1 】

【化 26】



【0082】

本発明において赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印

刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が挙げられる。

【0083】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンプラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンプラックである。

【0084】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0085】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0086】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライ

ター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、K Dミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0087】

これらの顔料もしくは染料は、樹脂組成物の全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～10質量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10質量%、顔料の場合特に好ましくは0.1～10質量%の割合で添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなる傾向があり、また50質量%を越えて配合すると、配合量の増加にしたがって樹脂組成物の均一性や、樹脂組成物の膜強度に好ましくない影響を与えるおそれがあるのである。

【0088】

既述のごとく、本発明の樹脂組成物は、平版印刷版原版の記録層に好適に用いられる。このような記録層としては、赤外線レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する「ポジ型」と、逆に赤外線レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する「ネガ型」と、の2つに分けられる。以下、それぞれの記録層について説明する。

【0089】

[ポジ型の記録層]

ポジ型の記録層としては、相互作用解除系（感熱ポジ）、及び酸触媒分解系の記録層が挙げられる。これらは光照射や加熱により発生する酸や熱エネルギーそのものにより、層を形成していた高分子化合物の結合が解除されるなどの働きにより水やアルカリ水に可溶となり、現像により除去されて非画像部を形成するものである。なお、本発明の樹脂組成物は、画像部における耐現像性の向上効果のみならず、非画像部における現像液に対する溶解促進効果により、優れたディスクリミネーションが得られるポジ型の記録層に適用して、特にその効果が顕著であり好ましい。

【0090】

＜相互作用解除系（感熱ポジ）＞

相互作用解除系の記録層は、アルカリ可溶性樹脂と赤外線吸収剤とを含む層であり、光照射や加熱により発生する熱エネルギーにより、層を形成していた高分子化合物の結合が解除されるなどの働きにより水やアルカリ水に可溶となり、現像により除去されて非画像部を形成するものである。

相互作用解除系におけるアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤としては、本発明の樹脂組成物に含有される前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分が用いられるが、所望により他の公知の化合物を併用することもできる。

【 0 0 9 1 】

＜酸触媒分解系＞

酸触媒分解系記録層は、光又は熱の作用により酸を発生する化合物（酸発生剤）、及び、発生した酸を触媒として化学結合を開裂しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物（酸分解性化合物）とを必須成分とする層である。かかる酸触媒分解のメカニズムにより、酸触媒分解系画像形成材料は、化学増幅系画像形成材料とも称される。

【 0 0 9 2 】

酸触媒分解系記録層には、更に、この系を形成するためのバインダー成分である高分子化合物を含有してもよい。該バインダー成分である高分子化合物としては、例えば、前記（Ａ）成分等のアルカリ可溶性樹脂であってもよく、あるいは、後述する酸分解性化合物自体が、バインダー成分の機能を果たす高分子化合物又はその前駆体であってもよい。

また、酸触媒分解系記録層には、感度向上を目的とする赤外線吸収剤（例えば、前記（Ｂ）成分等）を含有してもよい。

さらに、酸触媒分解系記録層が、多層構造内の一層として複数の層中に設けられる場合には、特に、最上層として露光面に形成されることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

（酸分解性化合物）

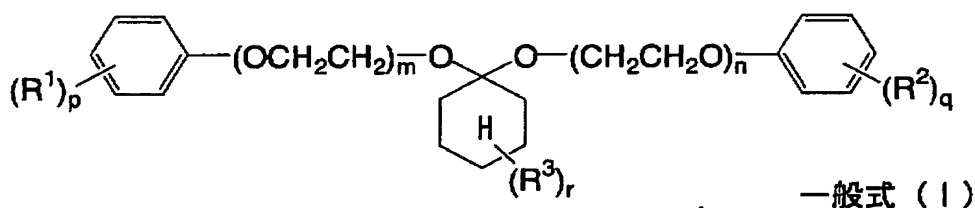
本発明において、酸を触媒として化学結合を開裂しアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物とは、分子内に酸で分解し得る結合基を有する化合物と言

い代えることができる。このような化合物は、特開平 9 - 1 7 1 2 5 4 号公報に「(b) 酸で分解結合を少なくとも 1 つ有する化合物」として記載されたものを用いることができる。酸で分解し得る結合としては、例えば、 $-(CH_2CH_2O)_n$ -基 (n は 2 ~ 5 の整数を表す) 等を好ましく挙げるができる。

このような化合物中、感度及び現像性の観点から、下記一般式 (I) で表される化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

【化 2 7】



【 0 0 9 5 】

一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々水素原子、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 5 のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基又はヒドロキシル基を表し、p、q 及び r は、各々 1 ~ 3 の整数を表し、m 及び n は、各々 1 ~ 5 の整数を表す。

【 0 0 9 6 】

一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が表すアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基等が挙げられ、スルホ基及びカルボキシル基はその塩を包含する。一般式 (I) で表される化合物のうち、m 及び n が 1 又は 2 である化合物が特に好ましい。一般式 (I) で表される化合物は公知の方法で合成することができる。

【 0 0 9 7 】

その他、本発明に適用し得る酸分解性化合物としては、特開昭 4 8 - 8 9 6 0

3号、同51-120714号、同53-133429号、同55-12995号、同55-126236号、同56-17345号に記載のC-O-C結合を有する化合物、特開昭60-37549号、同60-121446号に記載のSi-O-C結合を有する化合物、特開昭60-3625号、同60-10247号に記載されているその他の酸分解化合物を挙げることができ、更に特開昭62-222246号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特開昭62-251743号に記載されている炭酸エステル、特開昭62-209451号に記載されているオルト炭酸エステル、特開昭62-280841号に記載されているオルトチタン酸エステル、特開昭62-280842号に記載されているオルトケイ酸エステル、特開昭63-010153号、特開平9-171254号、同10-55067号、同10-111564号、同10-87733号、同10-153853号、同10-228102号、同10-268507号、同282648号、同10-282670号、EP-0884547A1に記載されているアセタール、ケタール及びオルトカルボン酸エステル、特開昭62-244038号に記載されているC-S結合を有する化合物を用いることが出来る。

【0098】

上記酸分解性化合物の中でも特に、特開昭53-133429号、同56-17345号、同60-121446号、同60-37549号、同62-209451号、同63-010153号、特開平9-171254号、同10-55067号、同10-111564号、同10-87733号、同10-153853号、同10-228102号、同10-268507号、同282648号、同10-282670号、EP0884647A1の各公報に記載されているC-O-C結合を有する化合物、Si-O-C結合を有する化合物、オルト炭酸エステル、アセタール類、ケタール類及びシリルエーテル類が好ましい。

この酸分解性化合物の中でも、主鎖中に繰り返しアセタール又はケタール部分を有し、アルカリ現像液中でその溶解度が発生した酸により上昇する高分子化合物が好ましく用いられる。

【0099】

これらの酸分解性化合物は、1 種のみを用いても、2 種以上を組合せて用いてもよい。また、添加量としては、化学増幅層全固形分に対し 5 ～ 7 0 質量%、好ましくは 1 0 ～ 5 0 質量%、より好ましくは 1 5 ～ 3 5 質量%の割合で層中に添加される。添加量が 5 質量%未満の場合は、非画像部の汚れが発生し易くなり、また添加量が 7 0 質量%を越える場合は、画像部の膜強度が不十分となり、いずれも好ましくない。

【 0 1 0 0 】

〔ネガ型の記録層〕

ネガ型の記録層としては、ラジカル重合系、酸触媒架橋系（カチオン重合も含む）の記録層が挙げられる。これらは、光照射や加熱により発生するラジカル或いは酸が開始剤や触媒となり、記録層を構成する化合物が重合反応、架橋反応を起こし硬化して画像部を形成するものである。

【 0 1 0 1 】

＜ラジカル重合系＞

ラジカル重合系記録層は、光又は熱によりラジカルを発生する化合物（以下、ラジカル発生剤と称する）と、ラジカル重合しうる化合物（重合性化合物と称する）とを含有し、例えば、赤外線レーザなどの照射により露光部においてラジカル発生剤からラジカルが発生し、それが開始剤となり、重合性化合物がラジカル重合反応によって硬化し、画像部を形成する。ここに用いられるラジカル発生剤と重合性化合物との組合せは、ラジカル重合により形成される膜の強度が記録層としての要求を満たすものであれば、公知のものから適宜選択して用いることができる。また、ラジカル発生剤の反応性向上のために、オニウム塩、還元剤などの促進剤を併用することもできる。ラジカル重合層に使用し得る成分としては、例えば、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号公報において、熱重合性記録層の構成成分として記載された化合物、特開平 9 - 3 4 1 1 0 号公報において、記録層の構成成分として記載された化合物なども好ましく使用することができる。

【 0 1 0 2 】

（ラジカル発生剤）

ラジカル重合系記録層に用いられるラジカル発生剤としては、一般にラジカル

重合による高分子合成反応に用いられる公知のラジカル重合開始剤を特に制限なく、使用することができ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル, 2, 2'-アゾビスプロピオニトリル等のアゾビスニトリル系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過安息香酸-*t*-ブチル、 α -クミルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、過酸類、アルキルパーオキシカルバメート類、ニトロソアリールアシルアミン類等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等の無機過酸化物、ジアゾアミノベンゼン、*p*-ニトロベンゼンジアゾニウム、アゾビス置換アルカン類、ジアゾチオエーテル類、アリールアゾスルホン類等のアゾ又はジアゾ系化合物、ニトロソフェニル尿素、テトラメチルチウラムジスルフィド等のテトラアルキルチウラムジスルフィド類、ジベンゾイルジスルフィド等のジアリールジスルフィド類、ジアルキルキサントゲン酸ジスルフィド類、アリールスルフィン酸類、アリールアルキルスルホン類、1-アルカンスルフィン酸類等を挙げることができる。

【0103】

本発明のラジカル重合系記録層が赤外線レーザにより記録される場合、レーザのエネルギーにもよるが、露光面の到達温度が600℃以上にもなるため、活性化エネルギーの大きいラジカル発生剤でも十分な感度を得ることができる。

ラジカル発生剤のラジカル発生のための活性化エネルギーは30kcal/モル以上であることが好ましく、そのようなものとしてアゾビスニトリル系化合物、有機過酸化物が挙げられる。中でも、常温で安定性に優れ、過熱時の分解速度が速く、分解時に無色となる化合物が好ましく、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

上記ラジカル発生剤は単独で用いても2種以上併用してもよく、ラジカル重合層の全固形分に対し0.5～30質量%程度、好ましくは2～10質量%で用いる。

【0104】

また、後述するオニウム塩との相互作用によりラジカルを発生する化合物も好

適に使用することができる。具体的には、ハロゲン化物（ α -ハロアセトフェノン類、トリクロロメチルトリアジン類等）、アゾ化合物、芳香族カルボニル化合物（ベンゾインエステル類、ケタール類、アセトフェノン類、 α -アシルオキシイミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類等）、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、過酸化物などが挙げられるが、好ましくは、前記特開平 9-34110 号公報の第 16 頁に（A-1）～（A-4）として開示されたビスイミダゾール誘導体が挙げられる。

後者のラジカル発生剤は、オニウム塩との相互作用により高感度化を達成している。このラジカル発生剤と併用し得るオニウム塩としては、同公報の段落番号〔0022〕～〔0049〕に記載のホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、及びアンモニウム塩の各化合物が挙げられる。

【0105】

前記オニウム塩の添加量は、オニウム塩の種類及び使用形態により異なるが、記録層全固形分に対して 0.05～50 質量%であることが好ましい。

また、後述する＜酸触媒架橋系＞内の（酸発生剤）として好適用いることができるヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩は前記ラジカル発生剤と併用しなくても、単独でラジカル発生剤として使用することができ、その添加量は、種類及び使用形態により異なるが、記録層全固形分に対して 0.05～50 質量%であることが好ましい。

【0106】

（重合性化合物）

ラジカル発生剤から発生するラジカルにより重合して硬化する重合可能な高分子化合物としては、重合性基を有する公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。そのようなモノマーとしては、具体的には、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネ

オペンチルグリコールの ε -カプロラクトン付加物のジアクリレート等の 2 官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートを前記と同様にメタクリレート等に代えた化合物；あるいはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート等に代えた化合物等を挙げることができる。また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【 0 1 0 7 】

この他に、特開昭 5 8 - 2 1 2 9 9 4 号、同 6 1 - 6 6 4 9 号、同 6 2 - 4 6 6 8 8 号、同 6 2 - 4 8 5 8 9 号、同 6 2 - 1 7 3 2 9 5 号、同 6 2 - 1 8 7 0 9 2 号、同 6 3 - 6 7 1 8 9 号、特開平 1 - 2 4 4 8 9 1 号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「1 1 2 9 0 の化学商品」化学工業日報社、2 8 6 ～ 2 9 4 頁に記載の化合物、「UV・EB 硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、1 1 ～ 6 5 頁に記載の化合物なども好適に用いることができる。

【 0 1 0 8 】

なかでも、分子内に 2 個以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が 1 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 5, 0 0 0 以下のものが望ましい。本発明においては、重合性化合物は、前記例示したものも含めて重合性基を有するモノマー、プレポリマーのなかから、目的に応じて 1 種あるいは相溶性、親和性に問題がなければ、2 種以上を組合せて用いることができる。

エチレン性不飽和基を有する化合物は、記録層中に固形分として、好ましくは 2 0 ～ 8 0 質量%、より好ましくは 3 0 ～ 6 0 質量%含有される。

【 0 1 0 9 】

（バインダー樹脂）

ラジカル重合系記録層には、膜性向上の観点からバインダー樹脂を用いることが好ましい。バインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタ

ール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリスルホン、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは、前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。バインダー樹脂としては前述の樹脂の中から、1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

これらのバインダー樹脂は、重合性化合物100質量部に対して500質量部以下、より好ましくは200質量部以下の範囲で使用するのが好ましい。

このようなラジカル重合系記録層においては、前記（B）成分のような赤外線吸収剤が含まれることで感度向上や、ラジカル重合反応の促進を図ることができる。

【0110】

（その他の化合物）

ラジカル重合系記録層には、従来公知の光重合性化合物と併用される各種添加剤が、適宜、使用できる。

添加剤として熱重合抑制剤が挙げられる。具体的には、ハイドロキノン、ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、β-ナフトール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のキノン系、フェノール系化合物が挙げられ、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物とバインダー樹脂との合計100質量部に対して、10質量部以下で、好ましくは0.01～5質量部程度で用いる。

【0111】

酸素クエンチャーとして添加しうる化合物では、米国特許第4,772,541号の第11カラム58行目～第12カラム35行目に記載の化合物等のN,N-ジアルキルアニリン誘導体が挙げられる。

また、膜質向上のため、可塑剤を用いることができ、例えば、フタル酸エステ

ル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和或いは不飽和カルボン酸エステル類、クエン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、ステアリン酸エポキシ類、正リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、グリコールエステル類等が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

加熱により酸を発生しラジカル発生剤の分解を促進する添加剤として、酸発生剤を併用することも好ましい。この酸発生剤については、下記酸触媒架橋系記録層の説明において詳述するものを用いることができる。

ラジカル重合系記録層を記録層とする平版印刷版原版は、前記各成分を適宜選択して、適当な溶剤に溶解し、支持体上に塗布することで、ラジカル重合系記録層を形成することができるが、その乾燥後の塗布量としては $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

【 0 1 1 3 】

なお、記録層としてラジカル重合系記録層を用いる場合、酸素による重合阻害を防止するために、該記録層に隣接して酸素不透過性のオーバーコート層を設けてもよい。オーバーコート層の素材としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂が好ましく、膜厚は $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

オーバーコート層には、必要に応じて記録に用いる光源からの光を吸収しない染料又は顔料をフィルター剤として添加してもよい。

【 0 1 1 4 】

<酸触媒架橋系>

酸触媒架橋系記録層には、光又は熱により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」と称する）と、発生した酸を触媒として架橋しうる化合物（以下、架橋剤と称する）とを含有し、更に、これらを含有する層を形成するための、酸の存在下で架橋剤と反応しうるバインダーポリマーを含む。この酸触媒架橋系記録層においては、光照射又は加熱により、酸発生剤が分解して発生した酸が、架橋剤の働きを促進し、架橋剤同士あるいは架橋剤とバインダーポリマーとの間で強固な

架橋構造が形成され、これにより、アルカリ可溶性が低下して、現像剤に不溶となる。

【 0 1 1 5 】

このような特性を有する酸触媒架橋系記録層としては、公知の同様の特性を有する層の構成成分を用いることができる。例えば、特開平 7 - 2 0 6 2 9 号公報に記載されるレゾール樹脂、ノボラック樹脂、潜伏性ブレンステッド酸、及び赤外吸収剤を含んでなる放射線感受性組成物からなる層の構成成分として記載された化合物が挙げられる。ここで、「潜伏性ブレンステッド酸」とは、分解してブレンステッド酸を生成する先駆体を指し、本発明における酸発生剤と酸架橋剤との双方の特性を有する化合物である。ブレンステッド酸は、レゾール樹脂とノボラック樹脂との間のマトリックス生成反応を触媒すると考えられており、この目的に適切なブレンステッド酸の例としては、トリフルオロメタンスルホン酸及びヘキサフルオロホスホン酸である。

【 0 1 1 6 】

更に、イオン性潜伏性ブレンステッド酸が好ましく、これらの例は、オニウム塩、特にヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、セレノニウム、ジアゾニウム、及びアルソニウム塩を包含する。非イオン性潜伏性ブレンステッド酸もまた好適に用いることができ、例えば、下記の化合物： RCH_2X 、 $RCHX_2$ 、 RCX_3 、 $R(CH_2X)_2$ 、及び $R(CH_2X)_3$ 、（式中、Xは、Cl、Br、F、もしくは CF_3 、 SO_3 であり、Rは、芳香族基、脂肪族基もしくは芳香族基及び脂肪族基の結合体である）を挙げることができる。

【 0 1 1 7 】

また、特開平 1 1 - 9 5 4 1 5 号公報に記載の酸架橋性化合物と高分子量結合剤とを含有する記録層も好適なものとして挙げられる。これは、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、例えば、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムのなどの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属／有機ハロゲン化合物と、前記酸の存在下で架橋しうる結合を少なくとも 1 つ有する化合物、例えば、官能基としてアルコキシメチル基、メチロール基、アセトキシメチル基等を少なくとも 2 個有する

アミノ化合物、官能基としてアルコキシメチル基、メチロール基、アセトキシメチル基等を有する少なくとも2置換の芳香族化合物、レゾール樹脂及びフラン樹脂、特定の単量体から合成されるアクリル樹脂など、とを含有する記録層であり、これを使用することができる。

【 0 1 1 8 】

本発明の酸触媒架橋系記録層には、酸発生剤、架橋剤及びバインダーポリマー、その他が含まれるが、次に、これらの化合物について個々に説明する。

【 0 1 1 9 】

(酸発生剤)

光又は熱により酸を発生する化合物(酸発生剤)とは、赤外線照射や、100℃以上の加熱によって分解し酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等の pK_a が2以下の強酸であることが好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、米国特許第4,708,925号明細書や特開平7-20629号公報に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,632,703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号公報及び特開平1-102457号公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、米国特許第5,135,838号明細書や米国特許第5,200,544号明細書に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。更に、特開平2-100054号公報、特開平2-100055号公報及び特開平9-197671号公報に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号公報に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。

【 0 1 2 1 】

これらの酸発生剤は、酸触媒架橋系記録層の全固形分に対し0.01~50質

量%、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは0.5～30質量%の割合で酸架橋層中に添加される。添加量が0.01質量%未満の場合は、画像が得られない。また添加量が50質量%を越える場合は、印刷時非画像部に汚れを発生する。

【0122】

これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、ここに挙げた酸発生剤は、紫外線照射によっても分解できるため、このような形態の記録層を用いれば、赤外線だけではなく紫外線の照射によっても画像記録可能である。

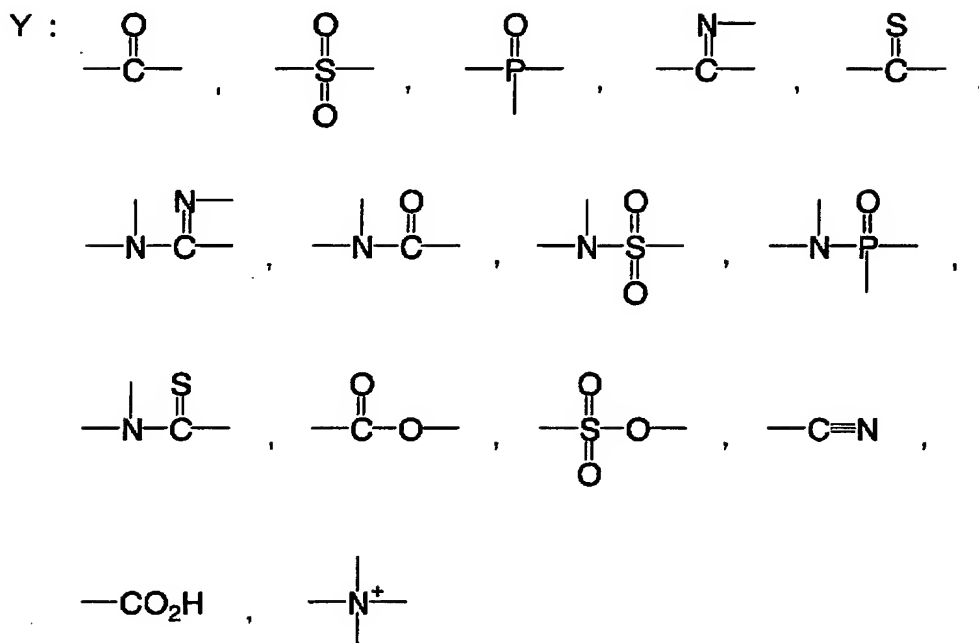
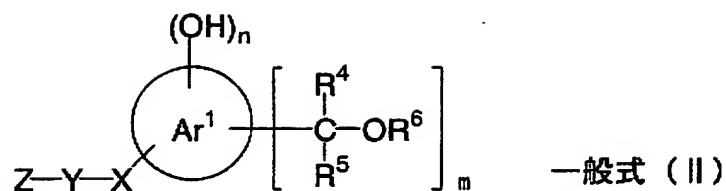
【0123】

(酸架橋剤)

酸触媒架橋系記録層に用い得る架橋剤としては、酸により架橋する化合物であれば、特に制限はないが、下記一般式(II)で表されるフェノール誘導体(以下、適宜、低分子フェノール誘導体と称する)、下記一般式(III)で表される、環上に2又は3個のヒドロキシメチル基を有するフェノール環を分子内に3個以上有する多核型フェノール性架橋剤、及び、前記低分子フェノール誘導体と多核型フェノール性架橋剤及び／又はレゾール樹脂との混合物、などが好ましく使用される。

【0124】

【化 28】

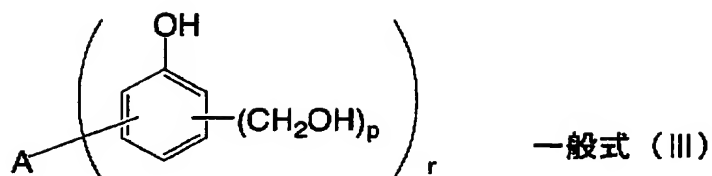


【0125】

式 (II) 中、 Ar^1 は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数 12 個以下の炭化水素基を示す。 R^6 は、水素原子又は炭素数 12 個以下の炭化水素基を示す。 m は、2～4 の整数を示す。 n は、1～3 の整数を示す。 X は 2 価の連結基を示し、 Y は前記の部分構造を有する 1 価乃至 4 価の連結基或いは末端が水素原子である官能基を示し、 Z は Y が末端基である場合には存在せず、或いは、 Y の連結基の数に応じて存在する 1 価乃至 4 価の連結基又は官能基を示す。

【0126】

【化 2 9】



【0 1 2 7】

式 (III) 中、A は、炭素数 1 ～ 2 0 の r 価の炭化水素連結基を示し、 r は 3 ～ 2 0 の整数を示す。 p は、2 ～ 3 の整数を示す。

一般式 (II) で表されるフェノール誘導体については、本願出願人が先に提出した特開 2 0 0 1 - 1 6 6 4 6 2 公報の段落番号 [0 0 9 8] ～ [0 1 5 5] に詳述されており、一般式 (III) で表される、環上に 2 又は 3 個のヒドロキシメチル基を有するフェノール環を分子内に 3 個以上有する多核型フェノール性架橋剤についても、同明細書段落番号 [0 1 5 6] ～ [0 1 6 5] に詳述されている。

【0 1 2 8】

これらの架橋剤は単独で使用してもよく、また 2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

上記架橋剤は、酸触媒架橋系記録層の固形分中、5 ～ 7 0 質量%、好ましくは 1 0 ～ 6 5 質量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が 5 質量%未満であると画像記録した際の画像部の膜強度が悪化し、また、7 0 質量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0 1 2 9】

酸触媒架橋系記録層に用い得るバインダーポリマーとしては、ヒドロキシ基又はアルコキシ基が直接結合した芳香族炭化水素環を側鎖又は主鎖に有するポリマーが挙げられる。アルコキシ基としては、感度の観点から、炭素数 2 0 個以下のものが好ましい。また、芳香族炭化水素環としては、原料の入手性から、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環が好ましい。これらの芳香族炭化水素環は、ヒドロキシ基又はアルコキシ基以外の置換基、例えば、ハロゲン基、シアノ

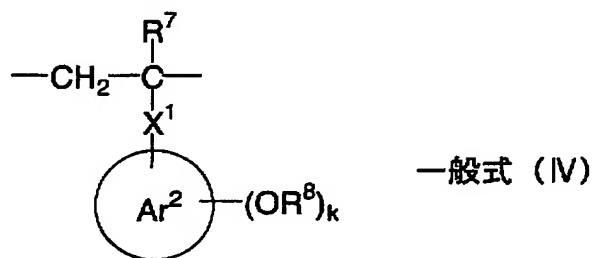
基等の置換基を有していてもよいが、感度の観点から、ヒドロキシ基又はアルコキシ基以外の置換基を有さない方が好ましい。

【 0 1 3 0 】

酸触媒架橋系記録層において、好適に用いることができるバインダーポリマーは、下記一般式 (IV) で表される構成単位を有するポリマー、又はノボラック樹脂等のフェノール樹脂である。

【 0 1 3 1 】

【 化 3 0 】



【 0 1 3 2 】

一般式 (IV) 中、 Ar^2 は、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を示す。 R^7 は、水素原子又はメチル基を示す。 R^8 は、水素原子又は炭素数 20 個以下のアルコキシ基を示す。 X^1 は、単結合又は、C、H、N、O、S より選ばれた 1 種以上の原子を含み、かつ炭素数 0 ～ 20 個の 2 価の連結基を示す。 k は、1 ～ 4 の整数を示す。

【 0 1 3 3 】

酸触媒架橋系記録層においては、バインダーポリマーとして、一般式 (IV) で表される構成単位のみから成る単独重合体を用いてもよいが、この特定構成単位とともに、他の公知のモノマーより誘導される構成単位を有する共重合体を用いてもよい。

これらを用いた共重合体中に含まれる一般式 (IV) で表される構成単位の割合は、50 ～ 100 質量%であることが好ましく、更に好ましくは 60 ～ 100 質量%である。

【 0 1 3 4 】

また、使用し得る上記バインダーポリマーの重量平均分子量は、好ましくは5,000以上であり、更に好ましくは1万～30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1,000以上であり、更に好ましくは2,000～25万の範囲である。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1～1.0の範囲である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0135】

次にノボラック樹脂等のフェノール樹脂について述べる。

酸触媒架橋系記録層において好適に用いられるノボラック樹脂は、フェノールノボラック、o-、m-、p-の各種クレゾールノボラック、及びその共重合体、ハロゲン原子、アルキル基等で置換されたフェノールを利用したノボラックが挙げられる。

これらのノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000以上であり、更に好ましくは2,000～2万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1,000以上であり、更に好ましくは2,000～15,000の範囲である。多分散度は1以上が好ましくは、更に好ましくは1.1～1.0の範囲である。

【0136】

また、バインダーポリマーとして、環内に不飽和結合を有する複素環基を有するポリマーを用いることも好ましい態様である。

ここで、複素環とは、環系を構成する原子の中に、炭素以外のヘテロ原子を1個以上含むものをいう。用いられるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、珪素原子が好ましい。このような複素環基を有するポリマーを用いることにより、本複素環に存在するローンペアの機能により、化学構造的に反応し易くなり、耐刷性の良好な膜が形成され则认为られる。

【0137】

以上説明した本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。これらポリマーは、酸触媒架橋系記録層の全固形分に対し20～95質量%、好ましくは40～90質量%の割合で添加される。

添加量が 2 0 質量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。
また添加量が 9 5 質量%を越える場合は、画像形成されない。

【 0 1 3 8 】

この酸触媒架橋系記録層においても、上述した前記（B）成分のような赤外線吸収剤を含有することで感度向上を図ることができる。

この酸触媒架橋系記録層の形成に際して、塗布性、膜質の向上などの目的で界面活性剤などの種々の添加物を併用することができる。

【 0 1 3 9 】

以上、ポジ型及びネガ型の記録層について説明してきたが、特に断らない限り、各記録層には、任意で、前記した（A）アルカリ可溶性樹脂をバインダーポリマーとして、前記（B）赤外線吸収剤を、感度向上を目的として使用することができる。

【 0 1 4 0 】

〔その他の成分〕

上述された本発明の樹脂組成物が好適に用いられるポジ型及びネガ型の記録層には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。

例えば、ポジ型の記録層に使用される添加剤としては、他のオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、多官能アミン化合物等、添加するとアルカリ水可溶性高分子（アルカリ可溶性樹脂）の現像液への溶解阻止機能を向上させるいわゆる溶解抑止剤を添加することが好ましく、中でも、オニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、スルホン酸アルキルエステル等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することが、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点で好ましい。分解性溶解抑止剤としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩および、 α -キノンジアジド化合物が好ましく、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩のオニウム塩がより好ましい。

【 0 1 4 1 】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S

. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第5,041,358号、同第4,491,628号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同5,041,358号、同4,491,628号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polym*

er Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等があげられる。

これらのオニウム塩の中でも、溶解阻止能や熱分解性の観点から、ジアソニウム塩が特に好ましい。特に、特開平 5-158230 号公報に記載の一般式 (I) で示されるジアソニウム塩や特開平 11-143064 号公報に記載の一般式 (1) で示されるジアソニウム塩が好ましく、可視光領域の吸収波長が小さい特開平 11-143064 号公報に記載の一般式 (1) で示されるジアソニウム塩が最も好ましい。

【0142】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や 2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0143】

好適なキノンジアジド類としては *o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも 1 個の *o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサ

ー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3, 046, 120号及び同第3, 188, 210号に記載されているベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0144】

さらにナフトキノン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2, 797, 213号、同第3, 454, 400号、同第3, 544, 323号、同第3, 573, 917号、同第3, 674, 495号、同第3, 785, 825号、英国特許第1, 227, 602号、同第1, 251, 345号、同第1, 267, 005号、同第1, 329, 888号、同第1, 330, 932号、ドイツ特許第854, 890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

【0145】

分解性溶解抑止剤であるオニウム塩、及び／または、 α -キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは記録層の全固形分に対し、1～10質量%、更に好まし

くは 1 ～ 5 質量%、特に好ましくは 1 ～ 2 質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【 0 1 4 6 】

o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは 0. 1 ～ 5 質量%、更に好ましくは 0. 1 ～ 2 質量%、特に好ましくは 0. 1 ～ 1. 5 質量%である。本発明に係る添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【 0 1 4 7 】

また、分解性を有さない溶解抑止剤を併用してもよく、好ましい溶解抑止剤としては、特開平 1 0 - 2 6 8 5 1 2 号公報に詳細に記載されているスルホン酸エステル、磷酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等、同じく特開平 1 1 - 1 9 0 9 0 3 号公報に詳細に記載されているラクトン骨格、N, N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有し着色剤を兼ねた酸発色性色素、同じく特開 2 0 0 0 - 1 0 5 4 5 4 号公報に詳細に記載されている非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【 0 1 4 8 】

ポジ型、ネガ型の記録層の両方に使用される添加剤としては、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することができる。また、後述する界面活性剤、画像着色剤、および、可塑剤も、同様にポジ型、ネガ型の記録層に共通して使用される添加剤である。

環状酸無水物としては米国特許第 4, 1 1 5, 1 2 8 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3',

5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の記録層中に占める割合は、0.05～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.1～10質量%である。

【0149】

また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、更には特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物及び本発明者らが先に提案した特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を目的に応じて適宜添加することができる。

【0150】

また、本発明に係る記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシド

のブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独 T e g o 社製、T e g o G l i d e 1 0 0 等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0151】

また、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているオーナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0152】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙

げることができる。また、特開昭 6 2 - 2 9 3 2 4 7 号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、記録層全固形分に対し、0. 0 1 ~ 1 0 質量%、好ましくは 0. 1 ~ 3 質量%の割合で記録層中に添加することができる。

【 0 1 5 3 】

更に、記録層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【 0 1 5 4 】

〔平版印刷版原版の形成〕

本発明の樹脂組成物を、平版印刷版原版の記録層として用いる際は、上記樹脂組成物を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、後述する保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様にして形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは 1 ~ 5 0 質量%である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に 0. 5 ~ 5. 0 g / m² が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、記録層の皮膜

特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【 0 1 5 5 】

本発明の樹脂組成物からなる記録層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、記録層全固形分中 0 . 0 1 ~ 1 質量%、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 質量%である。

【 0 1 5 6 】

(樹脂中間層)

本発明に係る平版印刷版原版には、必要に応じて、支持体と記録層との間に樹脂中間層を設けることができる。

この樹脂中間層を設けることで、支持体と記録層との間の高分子からなる樹脂中間層が断熱層として機能し、赤外線レーザーの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく使用されることから、高感度化が図れるという利点を有する。また、本発明に係る記録層は、この樹脂中間層を設ける際にも、露光面或いはその近傍に位置するため、赤外線レーザーに対する感度は良好に維持される。

なお、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である記録層自体が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、露光部においては、溶解抑制能が解除された記録層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【 0 1 5 7 】

(支持体)

本発明に係る平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、必要な強度、可撓性などの物性を満たすものであれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

本発明に適用し得る支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0158】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及

び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0159】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0160】

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上にポジ型或いはネガ型の記録層を設

けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【 0 1 6 1 】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が 2 mg/m^2 よりも少ないと十分な耐刷

性能が得られない。また、 200 mg/m^2 より大きくても同様である。

【0162】

上記のようにして作成された平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0163】

本発明の樹脂組成物を記録層として用いた平版印刷版原版の現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0164】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液

を交換する事なく、多量の P S 版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の樹脂組成物を平版印刷版として使用する場合は、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【 0 1 6 5 】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 1 6 6 】

本発明に係る平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平 2 - 1 3 2 9 3 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置し

たのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 5 9 - 1 7 4 8 4 2 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【 0 1 6 7 】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力平版印刷版としたい場合には、所望によりバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【 0 1 6 8 】

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ: 「BP-1300」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で 1 ~ 20 分の範囲が好ましい。

【 0 1 6 9 】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 0 1 7 0 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本願実施例においては、本発明の樹脂組成物を記録層として用いた平版印刷版原版についての評価を行い、その評価を本発明の樹脂組成物の評価とする。

【0171】

〔支持体の作製〕

厚さ0.3mmのJIS-A-1050アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を組み合わせることで支持体A、B、C、Dを作製した。

【0172】

(a) 機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤（ケイ砂）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は $8\mu\text{m}$ 、最大粒径は $50\mu\text{m}$ であった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（ $\phi 200\text{mm}$ ）の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0173】

(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に温度70℃のNaOH水溶液（濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%）をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を $6\text{g}/\text{m}^2$ 溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0174】

(c) デスマット処理

温度 3 0 ℃ の硝酸濃度 1 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【 0 1 7 5 】

(d) 電気化学的粗面化処理

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 0 . 5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / リットル) 、温度 5 0 ℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c 、 D U T Y 比 1 : 1 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 3 0 A / d m ² 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 2 2 0 C / d m ² であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【 0 1 7 6 】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量 % 、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量 % でスプレーによるエッチング処理を 3 2 ℃ で行い、アルミニウム板を 0 . 2 0 g / m ² 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【 0 1 7 7 】

(f) デスマット処理

温度 3 0 ℃ の硫酸濃度 1 5 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 4 . 5 質量 %

含む)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0178】

(g) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 7.5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / リットル含む)、温度 35℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で $25 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ であった。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0179】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%でスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を $0.10 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0180】

(i) デスマット処理

温度 60℃の硫酸濃度 25 質量%水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0181】

(j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 $170 \text{ g} / \text{リッ}$

トル（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）、温度は 43℃であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

電流密度はともに約 30 A/dm^2 であった。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

【0182】

<支持体 A>

上記（a）～（j）の各工程を順に行い（e）工程におけるエッチング量は 3.4 g/m^2 となるようにして支持体を作製した。

【0183】

<支持体 B>

上記工程のうち（g）（h）（i）の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体を作製した。

【0184】

<支持体 C>

上記工程のうち（a）及び（g）（h）（i）の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体を作製した。

【0185】

<支持体 D>

上記工程のうち（a）及び（d）（e）（f）の工程を省略した以外は各工程を順に行い、（g）工程における電気量の総和が 450 C/dm^2 となるようにして支持体を作製した。

上記によって得られた支持体 A、B、C、D は続けて下記の親水化处理、下塗り処理を行った。

【0186】

（k）アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30℃の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量%水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。その際のシリケート付着量は 3.6 mg/m^2 であった。

(下塗り処理)

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で15秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は15mg/m²であった。

【0187】

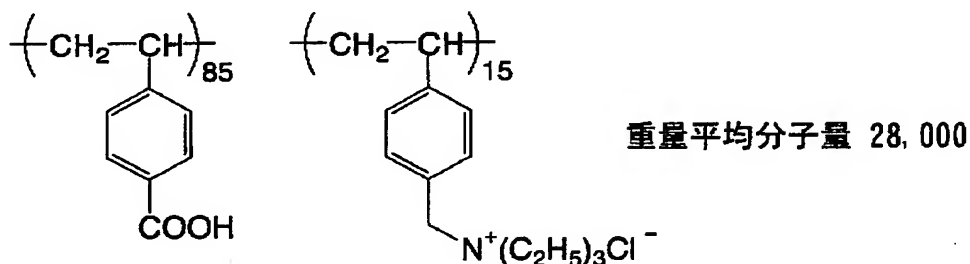
<下塗り液組成>

・ 下記高分子化合物	0.3g
・ メタノール	100g
・ 水	1.0g

【0188】

【化31】

高分子化合物



【0189】

〔実施例1～12、比較例1～2〕

得られた支持体に以下の画像記録層用塗布液1を塗布し、150℃のオーブンで1分乾燥後、乾燥膜厚が1.8g/m²のポジ型画像記録層を有する平版印刷版原版を作製した。

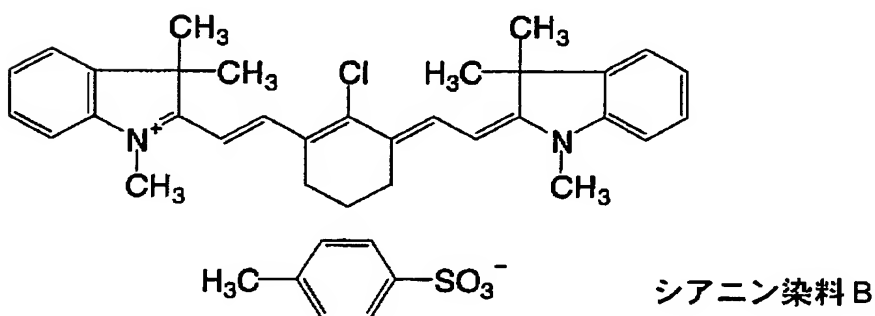
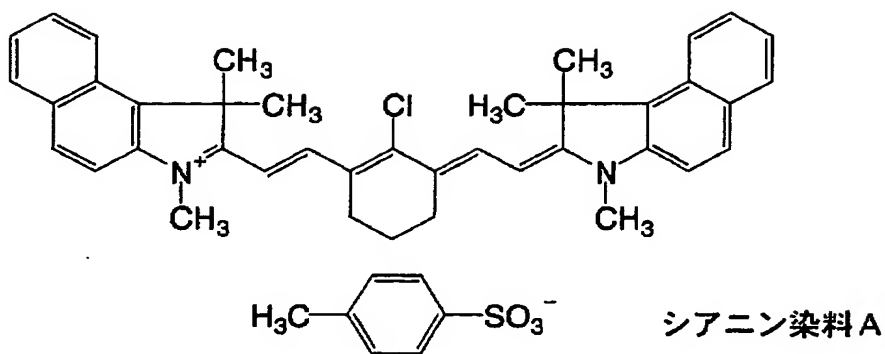
【0190】

<画像記録層用塗布液1>

・ 表1に記載の(C)チオール化合物	表1に記載の量
・ m, p-クレゾールノボラック	0.94g
(m/p比=6/4、重量平均分子量7700、 未反応クレゾール0.5質量%含有)	

・メタクリル酸 n-ブチル・メタクリル酸共重合物 (モル比 7 3 : 2 7、重量平均分子量 5 1, 0 0 0)	0. 0 6 g
・下記赤外線吸収剤 (シアニン染料 A)	0. 0 3 g
・下記赤外線吸収剤 (シアニン染料 B)	0. 0 1 g
・2, 4, 6-トリス (ヘキシルオキシ) ベンゼンジアゾニウム-2-ヒドロキシ-4- メトキシベンゾフェノン-5-スルホネート	0. 0 1 g
・p-トルエンスルホン酸	0. 0 0 2 g
・ビクトリアピュアブルー B O H の対アニオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0. 0 1 5 g
・フッ素系界面活性剤 (メガファック F-7 8 0、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0. 0 2 g
・メチルエチルケトン	1 7 g
・1-メトキシ-2-プロパノール 【0 1 9 1】	5 g

【化 3 2】



【0192】

〔現像ラチチュードの評価〕

得られた平版印刷版原版を温度 25℃ 相対湿度 50% の条件下で 5 日間保存した後に、Creo 社製 Trendsetter 3244 にてビーム強度 9.0W、ドラム回転速度 150rpm でテストパターンを画像状に描き込みを行った。

その後、下記 A 組成及び B 組成のアルカリ現像液の水の量を変更することにより、希釈率を変えて電導度を変化させたものを仕込んだ富士写真フイルム（株）製 PS プロセッサ 900H を用い、液温を 30℃ に保ち、現像時間 20 秒で現像した。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の差を現像ラチチュードとして評価した。なお、この差が大きい程、現像ラチチュードに優れ、コントラストに優れた画像を形成し得る。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 3 】

< アルカリ現像液 A 組成 >

・ $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 / 1$ (モル比))	4. 0 質量%
・ クエン酸	0. 5 質量%
・ ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量 1, 0 0 0)	0. 5 質量%
・ 水	9 5. 0 質量%

【 0 1 9 4 】

< アルカリ現像液 B 組成 >

・ Dソルビット	2. 5 質量%
・ 水酸化ナトリウム	0. 8 5 質量%
・ ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量 1, 0 0 0)	0. 5 質量%
・ 水	9 6. 1 5 質量%

【 0 1 9 5 】

[感度の評価]

得られた平版印刷用原板を Cre o 社製 Trend setter 3 2 4 4 にて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、上記現像ラチチュードの評価において画像部が溶出されず、かつ、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の中間 (平均値) の電導度のアルカリ現像液で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光量 (ドラム回転速度 1 5 0 r p m のときのビーム強度) を測定し、感度とした。数値が小さいほど高感度であると評価する。

【 0 1 9 6 】

【表 1】

	支持体	(C) チオール化合物		現像ラチユード (mS / cm)		感度 (W)	
		化合物	量 (g)	現像液 A	現像液 B	現像液 A	現像液 B
実施例 1	A	T-6	0.04	5	5	5.5	6.0
実施例 2	B	T-16	0.03	5	6	5.5	5.5
実施例 3	C	T-24	0.05	6	6	5.0	5.5
実施例 4	D	T-30	0.05	6	7	5.5	5.5
実施例 5	B	T-53	0.05	6	6	5.5	5.5
実施例 6	C	T-62	0.06	5	6	5.5	5.5
実施例 7	B	T-83	0.05	6	7	5.5	5.5
実施例 8	B	T-88	0.05	6	7	5.5	5.0
実施例 9	B	T-90	0.05	7	7	5.0	5.0
実施例 10	B	T-92	0.06	6	7	5.0	5.0
実施例 11	D	T-98	0.06	7	7	5.0	5.5
実施例 12	B	T-104	0.05	6	7	5.0	5.0
比較例 1	B	—	0	3	3	7.5	7.0
比較例 2	B	T-C	0.06	3	4	5.0	5.5

T-C: p-アセチルフェノール

【0197】

表 1 に明らかなように、本発明に係る (C) チオール化合物を含有する樹脂組成物を記録層に用いた実施例 1 ～ 12 の平版印刷版原版は、シリケート系現像液、または非シリケート系現像液のいずれを用いた場合においても、ラチユード及び感度に優れていることが確認された。

一方、本発明に係る (C) チオール化合物を記録層の成分として用いなかった比較例 1 の平版印刷版原版は、現像ラチユード、感度ともに劣っており、(C) チオール化合物の代わりに p-アセチルフェノールを添加剤として用いた比較例 2 の平版印刷版原版は、感度に差は見られなかったものの、現像ラチユードに劣ることが確認された。

【0198】

〔実施例 1 3 ～ 1 6〕

得られた支持体 B および D に、実施例 1 ～ 1 2 と同様に前記下塗り液を塗布した後、下記組成の下層用塗布液を、ウェット塗布量が 28 ml/m^2 のワイヤーバーで塗布して塗布量を 1.5 g/m^2 としたのち、 150°C の乾燥オーブンで 60 秒間乾燥した。

得られた下層付き支持体に、下記組成の画像記録層（上層）用塗布液 2 を、ウェット塗布量が 11 ml/m^2 のワイヤーバーで塗布を行い総塗布量を 1.8 g/m^2 とした。塗布後、乾燥オーブンで、 140°C で 70 秒間の乾燥を行いポジ型平版印刷版原版を作製した。

【 0 1 9 9 】

＜下層用塗布液＞

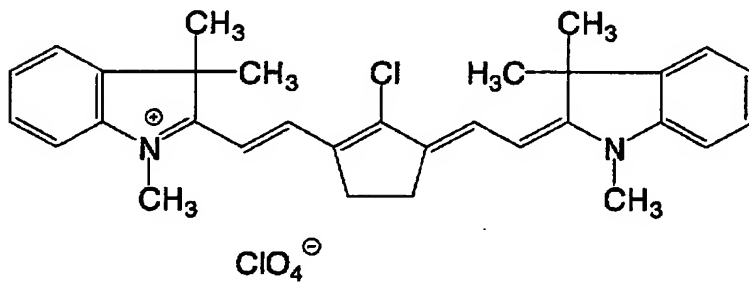
・表 2 に記載の (C) チオール化合物	表 2 に記載の量
・ N - (p - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミドと、 メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの共重合体 (モル比 3 7 : 3 3 : 3 0、重量平均分子量 6. 4 万)	2. 1 3 3 g
・ シアニン染料 A (前記構造)	0. 0 9 8 g
・ シクロヘキサンジカルボン酸無水物	0. 1 0 0 g
・ ビス (ヒドロキシメチル) - p - クレゾール	0. 0 9 0 g
・ p - トルエンスルホン酸	0. 0 1 2 g
・ エチルバイオレットの対アニオンを 6 - ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0. 1 0 0 g
・ 3 - メトキシ - 4 - ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート (熱分解性化合物)	0. 0 3 g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F - 7 8 0、大日本インキ工業 (株) 社製)	0. 0 3 5 g
・ メチルエチルケトン	2 6. 6 g
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 3. 6 g
・ N, N - ジメチルアセトアミド	1 3. 8 g

【 0 2 0 0 】

<画像記録層（上層）用塗布液 2>

- ・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸共重合物 0.040 g
(モル比 73 : 27、重量平均分子量 49,000)
- ・クレゾールノボラック樹脂 0.32 g
(PR-54046、住友ベークライト(株)製)
- ・シアニン染料 C (下記構造) 0.008 g
- ・テトラブチルアンモニウムブロミド 0.030 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.035 g
(メガファック F-780、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 40.2 g
【0201】

【化 3 3】



シアニン染料 C

【0202】

〔現像ラチチュードおよび感度の評価〕

得られた平版印刷版原版に対し、現像液を富士写真フイルム(株)製現像液 D T-1 希釈液に替え、現像時間を 14 秒に変更した以外は実施例 1 ~ 12 と同様の方法により露光及び現像を行い、現像ラチチュードおよび感度を評価した。結果を表 2 に示す。

【0203】

【表 2】

	支持体	(C) チオール化合物		現像ラチチュード (mS / cm)	感度 (W)
		化合物	量 (g)		
実施例13	B	T-94	0.12	6	5.0
実施例14	B	T-98	0.13	5	5.0
実施例15	D	T-61	0.13	5	5.5
実施例16	C	T-91	0.10	6	5.0

【0204】

表2に明らかなように、本発明の樹脂組成物を記録層として用いた実施例13～16の平版印刷版原版は、このように記録層が重層構造をとった場合でも、現像ラチチュード及び感度に優れ、単層構造と同様の効果を奏することが確認された。

【0205】

〔実施例17～19〕

得られた支持体B、C、Dに、実施例1～12と同様に前記下塗り液を塗布した後、下記組成の画像記録層用塗布液3をウェット塗布量が 19 cc/m^2 のワイヤーバーで塗布したのち乾燥し、平版印刷版原版を得た。

【0206】

＜画像記録層用塗布液3＞

- | | |
|---|---------|
| ・表3に記載の(C)チオール化合物 | 表3に記載の量 |
| ・N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドと、
メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの共重合体
(モル比37:33:30、重量平均分子量6.4万) | 2.370g |
| ・クレゾールノボラック
(PR-54046、住友ベークライト(株)製) | 0.474g |
| ・シアニン染料A(上記構造) | 0.109g |
| ・無水テトラヒドロフタル酸 | 0.190g |
| ・p-トルエンスルホン酸 | 0.008g |

- ・ エチルバイオレットの対アニオンを 0. 1 0 0 g
6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの
- ・ 3, 3'-チオジプロピオン酸ジミスチリル 0. 0 3 0 g
- ・ 3, 3'-チオジプロピオン酸ジ-n-ドデシル 0. 0 3 0 g
- ・ フッ素系界面活性剤 0. 0 3 5 g
(メガファック F-780、大日本インキ工業(株) 社製)
- ・ フッ素系界面活性剤 0. 0 3 5 g
(ディフェンサ MCF-312、大日本インキ工業(株) 社製)
- ・ メチルエチルケトン 2 6. 6 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 1 3. 6 g
- ・ N,N-ジメチルアセトアミド 1 3. 8 g

【0207】

[現像ラチチュードのおよび感度の評価]

得られた平版印刷版原版に対し、実施例 13～16 と同様の方法により露光及び現像を行い、現像ラチチュードおよび感度を評価した。結果を表 3 に示す。

【0208】

【表 3】

	支持体	(C) チオール化合物		現像ラチチュード (mS / cm)	感度 (W)
		化合物	量 (g)		
実施例 17	B	T-74	0. 14	7	4. 5
実施例 18	C	T-95	0. 16	6	5. 0
実施例 19	D	T-8	0. 12	6	5. 0

【0209】

表 3 に明らかなように、本発明に係る (C) チオール化合物を含有する樹脂組成物を記録層に用いた実施例 17～19 の平版印刷版原版は、アルカリ可溶性樹脂の主成分としてアクリル系ポリマーを用いた場合においても、現像ラチチュード及び感度に優れていることが確認された。

以上、実施例によれば、本発明の樹脂組成物は、赤外線対応の平版印刷版原版

の記録層として有用であることがわかった。

【 0 2 1 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザまたは半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能な、コントラストに優れた画像を形成しうる、平版印刷版原版の記録層として有用な樹脂組成物を得ることができる。